

# 氧化石墨烯对水泥基材料微纳米力学性能及微观结构影响

孙婷婷, 王 硕

(郑州商学院 智能建造学院, 郑州 451200)

**摘 要:** 为了研究不同掺量氧化石墨烯对水泥石的微纳米力学性和水泥水化产物微观形貌的影响, 通过纳米压痕试验和扫描电镜微观测试技术表征硬化水泥石的微纳米力学性能和水化产物的微观形貌。结果表明: 相比于空白对照组, 1、3 d 龄期水泥试块的压痕模量提高幅度分别为 24.59%、28.86%, 硬度提高幅度分别为 24.20%、26.39%, 氧化石墨烯掺入能够显著提高硬化水泥石早期微纳米力学性能; 随着 GO 掺量增加, 水泥试块的压痕模量和硬度呈先上升后下降趋势, 当 GO 掺量为 0.04% 时, 不同龄期水泥试块的压痕模量和硬度都达到最大值; 掺入适量且分散均匀的氧化石墨烯能使水泥水化产物在不断生长过程中相互交错、共生、贯穿、嵌合等形成较有序的微观结构, 能够填充孔洞, 降低水泥石孔隙率, 形成较为密实的结构, 进而提高水泥基材料微纳米力学性能。研究成果可为水泥基材料微纳米力学性能优化提供借鉴与参考。

**关键词:** 氧化石墨烯; 水泥基材料; 纳米压痕; 微纳米力学性能; 微观结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 1005-8249 (2026) 01-0042-05

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2026.01.008

## Effect of Graphene Oxide on Micro - nano - mechanical Properties and Microstructure of Cement - based Materials

SUN Tingting, WANG Shuo

(Intelligent Construction Engineering College, Zhengzhou Business University, Zhengzhou 451200, China)

**Abstract:** To research effects of different graphene oxide contents on micro - nano mechanical properties of cement stone and micro - morphology of hydration products, nanoindentation tests and scanning electron microscopy were employed to characterize micro - nano mechanical properties of hardened cement stone and micro - morphology of hydration products. The results show that, compared with blank group, the indentation modulus of cement specimens aged 1 d and 3 d increased by 24.59% and 28.86%, respectively, while the hardness increased by 24.20% and 26.39%. Therefore, the incorporation of graphene oxide can significantly improve early micro - nano mechanical properties of cement - based materials; With increase of GO content, the indentation modulus and hardness of cement specimens showed an increasing and decreasing trend, when the GO dosage is 0.04%, the indentation modulus and hardness of cement test blocks of different ages reach maximum value; the cement hydration products can cross, symbiosis, penetration and inlay, fill the holes, reduce the porosity of cement, and form a more dense structure, the micro - nano mechanical properties of cement - based materials are improved. The results can provide reference for optimization of micro - nano mechanical properties of cement - based materials.

**Key words:** graphene oxide; cement - based materials; nano indentation; micro - nano mechanical properties; microstructure

项目来源: 铝相协同激发 PAC 废渣高值化制备绿色功能型 UHPC 及其涉水工程研究 (262102230153)。

作者简介: 孙婷婷 (1991—), 女, 硕士研究生, 讲师, 研究方向: 水泥基材料微纳米力学性能。

收稿日期: 2023-08-16

## 0 引言

混凝土抗拉强度低、易开裂的缺陷严重影响建筑质量，传统方法常采用在水泥基材料掺入纤维、粒化高炉矿渣、粉煤灰等材料，以提升强度并抑制裂缝产生；近些年，研究发现将氧化石墨烯（GO）、纳米 SiO<sub>2</sub>、纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等掺入水泥基材料中能够有效抑制裂缝扩展，增强其韧性。GO 具有优异的力学性能，其杨氏模量为 (207 ± 23.4) GPa，抗拉强度高达 130 MPa<sup>[1]</sup>，且分散性良好，因此成为材料改性的重要研究方向，深入探究 GO 改性机制，对解决工程实际问题具有重要价值。

现有研究聚焦两方面：其一，采用不同处理方式对 GO 分散效果进行研究，范亚冰<sup>[2]</sup>通过紫外-可见光吸光度、激光粒径分布确定超声分散 15 min 并在超声分散结束后加入聚羧酸减水剂能够制备分散均匀的 GO 分散液；董健苗等<sup>[3-4]</sup>采用 3 种不同分散方法对 GO 进行处理研究其分散效果，利用丁达尔光照试验对 GO 的分散效果进行分析，结果发现采用机械搅拌 + 超声分散效果最佳；氧化石墨烯表面含有大量的含氧官能团，能使其在水中比较容易分散。其二，不同掺量的 GO 对水泥基材料宏观力学性能的影响，在水泥基材料中掺入适量 GO 能促进水化产物形成，优化其内部孔隙结构，形成更加致密均匀的微观结构，进而提高水泥基材料的力学性能<sup>[5-6]</sup>。王中明等<sup>[7]</sup>通过将氧化石墨烯纳米片（GONPs）掺入水泥砂浆中，发现 GONPs 能够使水化产物 C-S-H 形成致密结构，改善水化产物之间桥联作用，显著提高了水泥砂浆宏观力学性能；罗素蓉等<sup>[8]</sup>在 PVA 纤维增强水泥基材料中掺入 GO，研究 GO 掺量在 0~0.05% 范围内对其拉伸性能的影响，当 GO 掺量为 0.01% 时，能够有效提高水泥基材料的拉伸强度；程思娟等<sup>[9]</sup>研究氧化石墨烯掺杂量对水泥基注浆材料力学性能影响，氧化石墨烯参与水泥水化，提高了 Ca(OH)<sub>2</sub> 生成速率，减少裂纹数量，结构更加致密，提高了水泥基注浆材料力学性能。

但现有研究鲜少涉及 GO 对水泥基材料微纳米力学性能的影响，而许多材料微观力学可以通过纳米压痕试验进行测试，越来越多学者也将纳米压痕技术应用用于测试水泥基材料的微纳米力学性能<sup>[10-12]</sup>。

陈小文等<sup>[13]</sup>通过纳米压痕试验测试不同水灰比水泥净浆的弹性模量，随水灰比的增加，高密度的 C-S-H 的含量减少，低密度 C-S-H 的含量增加；刘昭华<sup>[14]</sup>通过纳米压痕技术分析不同碳化龄期 PVA-ECC 与碳化混凝土界面过渡区的微观力学性能，碳化后界面过渡区的弹性模量是未碳化的 1.32 倍，主要由于碳化生成物填充混凝土内部孔隙，使界面过渡区的更加致密。在先前学者研究的基础上，通过纳米压痕技术测试掺有 GO 在不同龄期水泥石的压痕模量和硬度，利用扫描电镜（SEM）对掺有 GO 水泥试块的微观形貌进行表征。

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥为普通硅酸盐水泥 42.5 级，石膏掺量 8.0%，混合材掺量 12.0%，比表面积为 350 kg/m<sup>3</sup>。多层氧化石墨烯物理参数见表 1。聚羧酸高效减水剂为白色粉末状，减水率为 33%，掺量宜为胶凝材料重量的 0.05%~0.5%。

表 1 多层氧化石墨烯物理参数  
Table 1 Physical parameters of the multilayer graphene oxide

纯度	厚度 /nm	层数	片层直径 / $\mu\text{m}$	比表面积 /( $\text{m}^2/\text{g}$ )	外观颜色
≥90%	3.4~8.0	5~10	10~50	100~300	黑褐色粉末

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 氧化石墨烯溶液制备

通过超声波和磁力搅拌器对氧化石墨烯进行分散处理，称取 0.5 g 氧化石墨烯，加入到 250 mL 纯净水中，用玻璃棒初步搅拌 1 min 至分散。将混合液置于智能磁力搅拌器上，控制转速 600 r/min，持续搅拌 15 min 确保充分分散。最后进行超声波处理 20 min，得到均匀的 2 mg/mL 悬浮液，即氧化石墨烯悬浮液，放置 12 h 后并未出现分层现象，说明分散效果较好。

#### 1.2.2 水泥试块的制作

在水胶比为 0.35 的水泥浆中按其质量分数分别掺入 0.02%、0.04%、0.06%、0.08% 氧化石墨烯，试件编号依次记为 GO-2、GO-4、GO-6、GO-8，水泥浆体配合比见表 2，将浆体倒入到 10 mm × 10 mm × 40 mm 模具里，再放到振动台 2 min 进行振实，刮去多余浆体，养护 24 h 后拆模，不同掺量

## 材料科学

GO 分别浇筑 6 个试块。对成型试块进行养护至规定龄期。

表 2 水泥浆配合比  
Table 2 Cement slurry mix ratio

试块编号	水泥/g	GO/%	减水剂/g	水胶比
GO-0	450		0.45	0.35
GO-2	450	0.02	0.45	0.35
GO-4	450	0.04	0.45	0.35
GO-6	450	0.06	0.45	0.35
GO-8	450	0.08	0.45 </td <td>0.35</td>	0.35

### 1.2.3 纳米压痕试验的试样制备

在进行纳米压痕试验前,将水泥试块置于无水酒精中浸泡约 24 h 以终止水化反应。随后,将试块切割成适宜厚度的小块,并放入冷镶模具中,浇入预先调配好的冷镶嵌环氧树脂。接着,将模具放入真空冷镶机中进行快速凝固处理,确保树脂充分渗透并固化。固化完成后,使用金相抛磨机依次采用不同砂纸对试样进行打磨,打磨过程中需严格控制表面平整度,避免因不平整导致试验误差,每目砂纸打磨时间应不少于 25 min。打磨结束后,用 0.5  $\mu\text{m}$  金刚石悬浮液在绒布上抛光 2 h 以上,使试样表面达到纳米压痕试验要求的平整度,最后用超声波清洗去除表面残留颗粒。根据 Oliver-Pharr<sup>[15]</sup> 原理时荷载-位移曲线计算所测水泥试块为压痕模量和硬度。

### 1.3 试验方法

使用纳米压痕仪对掺有氧化石墨烯的水泥试块进行点阵法压痕试验,以测试不同龄期试样的压痕模量和硬度。试验中,将最大压痕深度设定为 800 nm,加载至该深度后保持恒载 5 s,随后卸载至总荷载的 90%。在试样表面选定测试区域,采用 10  $\times$  10 点阵布局,确保相邻压痕点间距为 20  $\mu\text{m}$ ,并对每个压痕点重复上述加载-恒载-卸载循环。

通过扫描电镜 SEM 对掺有氧化石墨烯的水泥基微观结构进行表征。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 水泥微纳米力学性能

由图 1 可知,掺有 GO 的水泥试块的压痕模量、硬度高于空白对照组;当氧化石墨烯掺量为 0.04% 时,水泥试块的压痕模量和硬度到达最大值,GO 掺量为 0.04% 的水泥试块的压痕模量和硬度与未掺组相比,1、3、7、28 d 压痕模量提高的幅度分别为

24.59%、28.86%、14.44%、15.96%,硬度提高的幅度分别为 24.20%、26.39%、17.67%、16.69%,由此可知,GO 对水泥基材料早期的微纳米力学性能增强效果要比后期更显著。片状 GO 与水泥水化产物形成桥联作用,为水泥水化产物生长提供了生长位点,加速了水泥水化,生成更多的水化产物,从而提高水泥基体的密实度,因此显著提高了水泥石早期微纳米力学性能。

随着 GO 掺量增加,1、3、7、28 d 水泥试块的压痕模量和硬度增加趋势变缓,当 GO 掺量为 0.08% 时,水泥试块的压痕模量和硬度略低于空白对照组。片状 GO 的比表面积较大,随其掺量的增加,由于分子间范德华力容易造成 GO 出现团聚现象,GO 在水泥浆中的分散效果会变差,阻碍 GO 表面含氧官能团与水泥水化产物接触,使形成桥联作用效应减弱,因此当 GO 掺量超过一定量时,会降低水泥基材料的微纳米力学性能。

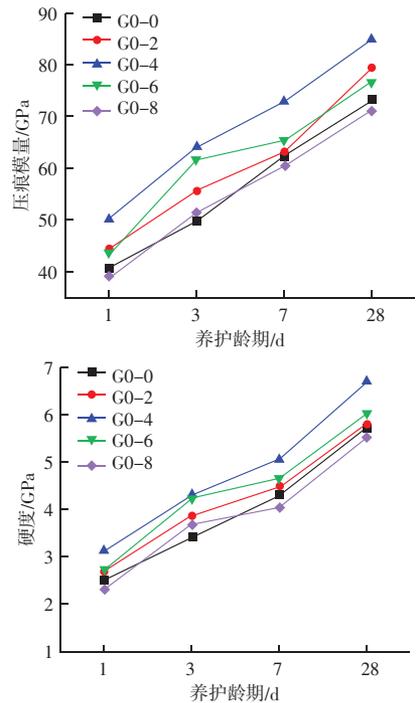


图 1 不同龄期氧化石墨烯水泥试块的压痕模量和硬度

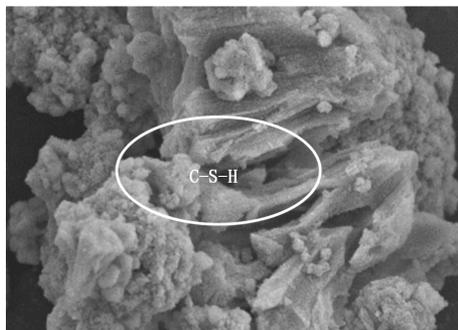
Fig. 1 Indentation modulus and hardness of GO cement test blocks at different ages

### 2.2 SEM 微观形貌表征

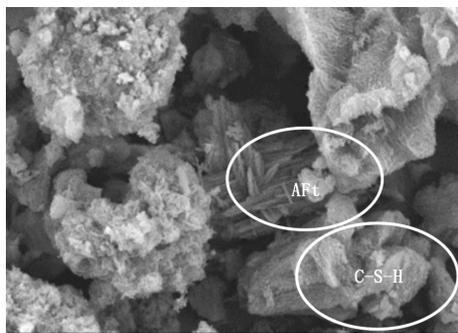
采用型扫描电镜 SEM 对掺有 GO 水泥试块 3 d 水化龄期的微观形貌进行表征。空白对照组图 2 和掺量为 0.04% GO 水泥净浆试块图 3 在放大倍数为 20 KX

倍的扫描电镜照片。

通过对比图 2~3 可知，空白对照组的试块内部有较多的孔隙，形成较疏松结构；水化生成 C-S-H 凝胶呈絮状、无定形的产物，针棒状晶体钙矾石 AFt 分布杂乱无章，这些水化产物生长堆叠过程中形成大量的孔隙。掺有 GO 水泥试块内部孔隙大大减少，形成较为密实结构；水化产物 AFt 晶体呈簇状结构，一簇簇针棒状晶体填充孔洞，减少孔隙，六方板状氢氧化钙 (CH) 晶体层与层之间的堆叠使得水化产物内部结构更为密实；这些晶体在不断生长过程中相互交错、共生、贯穿、嵌合等形成较有序的微观

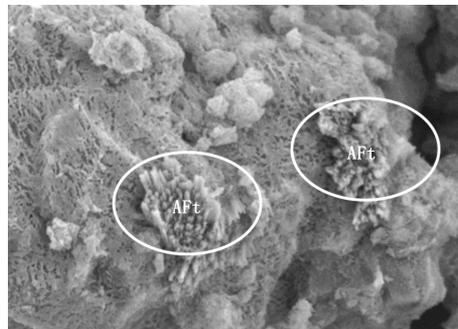


(a) C-S-H 的微观形貌

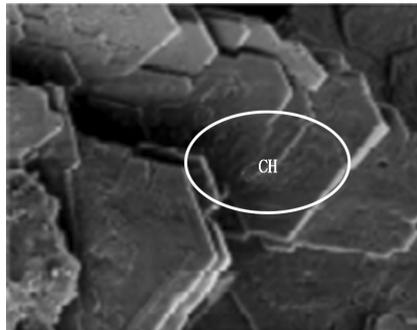


(b) C-S-H 和 AFt 的微观形貌

图 2 空白对照组 3 d 龄期水泥水化产物的微观形貌  
Fig. 2 Micro-morphology of cement hydration products in blank control group at 3-day age



(a) AFt 的微观形貌



(b) CH 的微观形貌

图 3 掺量为 0.04% 氧化石墨烯 3 d 龄期水泥水化产物的微观形貌  
Fig. 3 Micro-morphology of cement hydration products at 3-day age with 0.04% graphene oxide content

结构，能够填充孔洞，形成空间网格骨架结构，提高水泥基材料力学性能。

### 3 结论

通过纳米压痕试验和扫描电镜 SEM 微观测试技术研究氧化石墨烯 GO 对硬化水泥石的微纳米力学性能和微观形貌的影响，得到以下结论：

(1) 当 GO 掺量为 0.04% 时，水泥试块的压痕模量和硬度达到最大值，与空白对照组相比，龄期为 3 d 水泥试块的压痕模量和硬度提高幅度分别为 28.86%、26.39%；对 28 d 水泥试块的压痕模量和硬度也有所提高，但 GO 对水泥基材料早期的微纳米力学性能增强效果要比后期更显著。

(2) 随着 GO 掺量增加，水泥试块的压痕模量和硬度呈现上升后下降趋势。

(3) 通过 SEM 对掺有 GO 水泥石进行微观形貌的表征，发现掺入氧化石墨烯后能降低水泥石孔隙率，形成较为密实的结构，进而提高水泥基材料微纳米力学性能。

### 参 考 文 献

- [1] 王锦燕, 连明辉, 吴方靖. 应变率对氧化石墨烯水泥基复合材料微观力学性能的影响 [J]. 粉煤灰综合利用, 2020, 34 (4): 91-94.
- [2] 范亚冰. 分散氧化石墨烯及对水泥水化和硬化浆体耐久性能研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2024.
- [3] 董健苗, 邹明璇, 周铭, 等. 石墨烯及氧化石墨烯对水泥基材料水化过程及强度的影响 [J]. 材料导报, 2022, 36 (24): 80-85.
- [4] 董健苗, 余浪, 王慧敏, 等. 氧化石墨烯的分散程度对水泥基

## 材料科学

- 材料力学性能的影响 [J]. 广西科技大学学报, 2021, 32 (3): 27-33.
- [5] 丁浩珉, 孙勇, 陈鑫. 硅烷偶联剂改性氧化石墨烯对水泥净浆性能的影响 [J]. 公路交通科技, 2025, 42 (7): 60-67.
- [6] 高丽敏, 付长璟, 毕建聪. 氧化石墨烯对水泥基材料性能的影响 [J]. 黑龙江科技大学学报, 2024, 34 (6): 903-908.
- [7] 王中明, 张贺玲. 氧化石墨烯纳米片层增强水泥基复合材料力学性能研究 [J]. 工业建筑, 2021, 51 (2): 153-157.
- [8] 罗素蓉, 姚佳敏, 周恩泉, 等. 氧化石墨烯改性纤维增强水泥基材料的拉伸性能 [J]. 建筑材料学报, 2024, 27 (5): 400-407.
- [9] 程思娜, 陈代果, 古巍. 氧化石墨烯改性水泥基注浆材料的制备及力学性能研究 [J]. 功能材料, 2023, 54 (2): 2153-2158.
- [10] 孙婷婷, 孙玉周. 合成水化硅酸钙对水泥基材料微观力学性能的影响 [J]. 中原工学院学报, 2021, 32 (4): 51-57.
- [11] 刘春晖. 玻璃粉-水泥基复合材料的力学性能和微观机理研究 [D]. 郑州: 中原工学院, 2024.
- [12] 李紫淇. 纳米碳纤维水泥基复合材料断裂力学性能研究 [D]. 郑州: 中原工学院, 2024.
- [13] 陈小文, 韩宇栋, 丁小平, 等. 水泥净浆弹性模量的纳米压痕表征与多尺度计算 [J]. 上海交通大学学报, 2022, 56 (9): 1199-1207.
- [14] 刘昭华. PVA-ECC 与碳化混凝土界面粘结性能试验研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2024.
- [15] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19 (1): 3-20.

## (上接第 41 页)

- [9] 赵松松, 王兴政, 王岩. 铁尾矿对混凝土性能影响试验分析 [J]. 黑龙江交通科技, 2025, 48 (6): 14-18.
- [10] 刘文胜, 陈晓云, 刘显峰, 等. 尾矿砂喷射钢纤维混凝土弯曲韧性研究 [J]. 低温建筑技术, 2017, 39 (2): 9-11.
- [11] 李涛, 李传博. 铁尾矿钢纤维混凝土复合材料流动性能与抗压性能试验研究 [J]. 西华大学学报 (自然科学版), 2017, 36 (2): 101-105.
- [12] 刘泽琳, 杨伟军, 杨建宇, 等. 钢纤维对超高性能喷射混凝土的力学性能影响研究 [J]. 混凝土, 2025 (9): 146-151.
- [13] 王永刚, 王慧锐, 曹浩磊, 等. 铁尾矿砂掺量对混凝土性能的影响研究 [J]. 混凝土世界, 2025 (10): 42-46.
- [14] 吴海林, 李岳松, 周超月, 等. 带缝钢-聚丙烯混杂纤维混凝土碳化试验研究 [J]. 混凝土, 2025 (5): 22-26.
- [15] 赵继祖, 杨万英. 不同纤维掺量的铁尾矿再生混凝土抗盐雾侵蚀性能试验研究 [J]. 河南科学, 2023, 41 (6): 867-874.
- [16] 张艺芳. 钢纤维改性建筑混凝土力学性能试验研究 [J]. 福建建材, 2025 (7): 27-29.
- [17] 程和平, 陆璐. 铁尾矿砂掺量对混凝土力学性能、耐久性 & 水化特性的影响研究 [J]. 金属矿山, 2021 (11): 215-220.